

**Family list**

1 family member for:

**JP6318725**

Derived from 1 application.

**1 PHOTOVOLTAIC ELEMENT AND ITS MANUFACTURE**

Publication info: **JP6318725 A** - 1994-11-15

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04646825    \*\*Image available\*\*  
PHOTOVOLTAIC ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

PUB. NO.:      06-318725 [JP 6318725 A]  
PUBLISHED:    November 15, 1994 (19941115)  
INVENTOR(s):  YANAGISAWA MASAHIRO  
                 SUZUKI TETSUO  
                 YOSHIKAWA MASAO  
APPLICANT(s): RICOH CO LTD [000674] (A Japanese Company or Corporation), JP  
                 (Japan)  
APPL. NO.:    05-108161 [JP 93108161]  
FILED:        May 10, 1993 (19930510)  
INTL CLASS:   [5] H01L-031/04; H01L-029/28  
JAPIO CLASS:  42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 14.1 (ORGANIC  
                 CHEMISTRY -- Organic Compounds); 35.1 (NEW ENERGY SOURCES --  
                 Solar Heat)  
JAPIO KEYWORD: R020 (VACUUM TECHNIQUES)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To provide a photovoltaic element for which a highly stable electrode material can be used and which has a high conversion efficiency as an organic photovoltaic element.

CONSTITUTION: In this element which contains a part composed of three consecutive layers of an electron accepting organic matter layer (I), layer (II) in which an electron accepting organic matter and electron donating organic matter are mixed, and electron donating organic matter layer (III) between the two electrodes, at least one of which is translucent, different kinds of pigments are used as the electron donating organic matters in the layers (II) and (III).

特開平6-318725

(43) 公開日 平成6年(1994)11月15日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

H01L 31/04

29/28

識別記号

7376-4M

F I

H01L 31/04

D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-108161

(22) 出願日 平成5年(1993)5月10日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 柳澤 匡浩

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 鈴木 哲郎

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 吉川 雅夫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

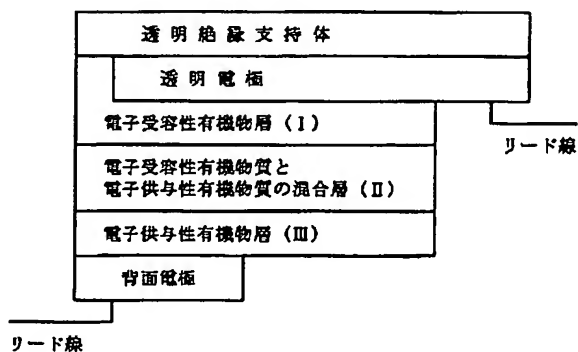
(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 光起電力素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 安定性の高い電極材料を使用することができ、更に有機光起電力素子としては変換効率の高い素子を提供すること。

【構成】 少なくとも一方が透光性である2つの電極の間に、電子受容性有機物層 (I) と電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層 (II) と電子供与性有機物層 (III) の連続した3つの層からなる部分を含む光起電力素子において、層 (II) に含まれる電子供与性物質と層 (III) の電子供与性物質が異種の顔料である光起電力素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一方が透光性である 2 つの電極の間に、電子受容性有機物層 (I) と電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層 (II) と電子供与性有機物層 (III) の連続した 3 つの層からなる部分を含む光起電力素子において、層 (II) に含まれる電子供与性物質と層 (III) の電子供与性物質が異種の顔料であることを特徴とする光起電力素子。

【請求項 2】 層 (II) に含まれる電子供与性物質と層 (III) の電子供与性物質が異なる光吸収域を有する顔料であることを特徴とする請求項 1 記載の光起電力素子。

【請求項 3】 層 (II) に含まれる電子供与性物質と層 (III) の電子供与性物質がそれぞれフタロシアニン顔料とキナクリドン顔料とからなることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の光起電力素子。

【請求項 4】 層 (II) に含まれる電子供与性物質と層 (III) の電子供与性物質がそれぞれ中心金属が異なるフタロシアニン顔料とからなることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の光起電力素子。

【請求項 5】 少なくとも一方が透光性である 2 つの電極の間に、電子受容性有機物層 (I) と電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層 (II) と電子供与性有機物層 (III) の連続した 3 つの層からなる部分を含み、層 (II) に含まれる電子供与性物質と層 (III) の電子供与性物質が異種の顔料である光起電力素子の製造方法において、真空蒸着法によって電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層 (II) を形成する場合に、別個に配置された電子受容性物質および電子供与性物質を同時に蒸発させるか、または同一蒸発源から両者の混合物、混晶を蒸発させることを特徴とする光起電力素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光センサ等にも有用な光起電力素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機物を能動材料として用いた光起電力素子が多く研究されている。その目的は、単結晶、多結晶、アモルファスの Si では達成が困難とされている安価で毒性のない光起電力素子を開発するためである。光起電力素子は、光エネルギーを電気エネルギー (電圧×電流) に変換する素子であるため、変換効率がその主要な評価対象となる。光電流の生成には内部電界の存在が必要であるが、内部電界を生成する方法としていくつかの素子構成が知られている。能動材料として有機物を用いた場合、各々の既知の構成での変換効率の最良の数値は以下の通りである。

【0003】 1) ショットキー接合または M I S 型接合金属/半導体接合で生じる内部電界を利用したもの。有

機半導体材料としてメロシアニン染料、フタロシアニン顔料等が報告されている。A l /メロシアニン/A g 素子に対する  $78 \text{ mW/cm}^2$  の白色光照射で変換効率  $0.7\%$  ( $V_{oc}=1.2 \text{ V}$ ,  $J_{sc}=1.8 \text{ mA/cm}^2$ ,  $ff=0.25$ ) が報告されている。[A. K. Ghoshら J. Appl. Phys. 49, 5982 (1978)]。このタイプの素子に用いられている有機半導体で変換効率の高いものは p 型に限定されている。従って、電極材料も A l, I n, M g 等の仕事関数が低いものが使用される。これらは容易に酸化される。

【0004】 2) n 型無機半導体/p 型有機半導体接合を利用したヘテロ p n 接合

n 型無機半導体/p 型有機半導体を接合したときに生じる内部電界を利用したもの。n 型材料として C d S、Z n O 等が用いられる。p 型有機半導体材料としてメロシアニン染料、フタロシアニン等が報告されている。I T O/電着 C d S/塩素化アルミニウムクロルフタロシアニン/A u 素子に対する  $75 \text{ mW/cm}^2$  の AM-2 光照射で変換効率  $0.22\%$  ( $V_{oc}=0.69 \text{ V}$ ,  $J_{sc}=0.89 \text{ mA/cm}^2$ ,  $ff=0.29$ ) が最良である [A. Horら Appl. Phys. Lett., 42, 15 (1983)]。

【0005】

3) 有機/有機ヘテロ p n 接合を利用したもの  
電子受容性の有機物と電子供与性の有機物を接合したときに生じる電界を利用したもの。

【0006】 前者の有機物としてマラカイトグリーン、メチルバイオレット、ビリリウム等の染料、フラバンスロン、ペリレン顔料等の縮合多環芳香族化合物が報告されており、後者の例として、フタロシアニン顔料、メロシアニン染料等が報告されている。

【0007】 I T O/銅フタロシアニン/ペリレン顔料/A g 素子に対する  $75 \text{ mW/cm}^2$  の AM-2 光照射で変換効率  $0.95\%$  ( $V_{oc}=0.45 \text{ V}$ ,  $J_{sc}=2.3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $ff=0.65$ ) が報告されている [C. Tang Appl. Phys. Lett., 48, 183 (1986)]。この値は有機物を用いた光起電力素子では最高のものである。また、同じ発明者による特公昭 62-4871 には、本素子構成で別種のペリレン顔料に対して変換効率  $1\%$  ( $V_{oc}=0.44 \text{ V}$ ,  $J_{sc}=3.0 \text{ mA/cm}^2$ ,  $ff=0.6$ ) が報告されている。

【0008】 さらに、電子受容性有機物/電子供与性有機物ヘテロ接合を進展させて、電子受容性有機物層と電子供与性有機物層の間に両者の混合層を設けた構成についても報告されており、それまでの電子受容性有機物/電子供与性有機物ヘテロ接合の構成よりも優れた特性を示している。

【0009】 I T O/ペリレン顔料/ペリレン顔料+無金属フタロシアニン/無金属フタロシアニン/A u 素子

10

20

30

40

50

に対する  $100 \text{ mW/cm}^2$  の光照射で変換効率  $0.7\%$  ( $V_{oc} = 0.51 \text{ V}$ ,  $J_{sc} = 2.14 \text{ mA/cm}^2$ ,  $ff = 0.48$ ) が報告されている (M. Hiramotoら Appl. Phys. Lett., 58, 1062 (1991))。

【0010】有機物を用いた光起電力素子の変換効率は、無機半導体を用いたものより低い。この要因として最大のものは短絡光電流 ( $J_{sc}$ ) に低さである。変換効率  $5\%$  の素子では  $75 \text{ mW/cm}^2$  の白色光照射に対し、少なくとも  $10 \text{ mA/cm}^2$  の  $J_{sc}$  が必要である。前述の  $J_{sc}$  はそれよりもはるかに低い。この原因は、量子効率の低さと、分光感度波長域の狭さにある。分光感度波長は、 $400 \text{ nm}$  からなるべく長波長まで広がっていることが望ましいが、従来の例は特定波長域に限定されている例が多い。

【0011】また、 $ff$  が小さい例が多い。 $ff$  の低さの原因の一つは有機半導体の示す量子効率が、低電界で急激に低下することにあるといわれている。従って、このような低下を来さないような強い内部電界が生成する構成が  $ff$  の向上に好ましい。さらに、生成電荷がエネルギー的な障壁無しにスムーズに電極に到達できる素子構成が  $ff$  を大きくする。これらの達成により  $V_{oc}$  の向上も図られるが、従来はこれらの点で十分な考慮がなされていない例が多かった。

【0012】更に加えると、報告されている有機光起電力素子では、電極材料の化学的安定性の点でも問題があるものが多い。以上のような観点から前述の従来技術を眺める。

#### 1) ショットキー接合または M I S 型接合

$V_{oc}$  は大きくとれるが、電極として金属材料が用いられているため、電極の光透過率が低くなる。実際の光透過率は、よくても  $30\%$ 、通常は  $10\%$  前後である。また、これらの材料は耐酸化性に乏しい。従って、この素子形態では高い変換効率と、安定した特性を作り出すことは望めない。

#### 【0013】

#### 2) 無機半導体/有機半導体ヘテロ p n 接合

電荷生成は主として有機層でなされるため、分光感度の制限を受ける。通常、有機層は単一の材料から形成されるが、 $400$  から例えば  $800 \text{ nm}$  まで強い光吸収をもつ有機半導体は現在存在しないからである。従って、この素子構成では光入射電極の光透過性や、電極の安定性の問題はクリアできるが、分光感度領域が狭いため、高い変換効率は望めない。

#### 【0014】3) 有機/有機ヘテロ p n 接合

上記2種の構成と比べ、現在のところ最も望ましいものである。透明電極からの光照射が行え、また、2種の材料で光電荷生成が可能であるため、分光感度も広げることができる。実際、前述の Tang による報告では  $450 \sim 550 \text{ nm}$  ではペリレン系顔料、 $550 \sim 700 \text{ nm}$

$m$  では銅フタロシアニンで電荷が生成していることが伺える。また、 $ff$  が他の素子構成と比べ大きいことは、生成している内部電界が大きいと推定される。しかし、Tang 氏の技術は次の欠点を有している。

【0015】1つめは有機層の厚さが薄いため ( $300 \sim 500 \text{ \AA}$  が望ましいことが特許に記載されている)、ピンホールの確率が高いことである。我々の実験では、ピンホールによると思われる2つの電極間の短絡が比較的高い確率で認められる。Tang 氏の論文の電極面積は  $0.1 \text{ cm}^2$  となっており、実使用での面積 ( $1 \text{ cm}^2$  以上が必要) となれば歩留まりの向上が大問題となる。

【0016】2つめは電極材料の問題である。彼の発明では、電極は各々の有機物層とオーミック接触する必要がある。前述の論文には、有機層を逆転した素子構成では  $V_{oc}$  が低下すると書かれている。これはオーミック接触が損なわれたためと推定される。ところが、オーミック接触を達成した構成では、金属材料の安定性が問題となる。それは、電子受容性の有機物とこの様な接触する金属は仕事関数が低い必要があるからである。実際、特許中には  $\text{In}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Al}$  が例示されている。これらはすべて酸化され易いものである。

【0017】3つめとして、この電子受容性有機物としてはマラカイトグリーン、メチルバイオレット、ピリリウム等の染料、フラバンスロン、ペリレン顔料等の縮合多環芳香族化合物が報告されており、電子供与性有機物としてはフタロシアニン顔料、メロシアニン染料等が報告されている。記されている材料が電子受容性有機物は短波長領域に分光感度を有し、電子供与性有機物は長波長領域に分光感度を有しているため積層する組み合わせが限定されてしまう。また、前記2種の電子受容性有機物、電子供与性有機物で光電荷生成が可能であるが、太陽光に対しては未だ分光感度域が十分とは言えない。

【0018】一方、電子受容性有機物層と電子供与性有機物層の間に両者の混合層を設けた構成についても、素子構成における進歩はみられるものの電子受容性有機物および電子供与性有機物の組合せに関しては従来と同様に限定されてしまう。また、電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合層、および電子供与性有機物単独層に同じ電子供与性有機物質を用いているため、光活性部位となる混合層に光を主に吸収させるという点でも不利である。

#### 【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、透光性の高い電極を入射側に使用し、安定性の高い電極材料を使用することができ、さらに、有機光起電力素子としては高い変換効率を与える素子を提供することにある。

#### 【0020】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、入射光側が少なくとも一方が透光性である2つの電極の間に、電子受容性有機物層

(I)と電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層(II)と電子供与性有機物質(III)の連続した3つの層からなる部分を含む光起電力素子において、前記電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層(II)と電子供与性有機物質(III)が異なる電子供与性物質を含有することにより目的が達成できることを見出した。

【0021】更にこの異なる電子供与性物質の組合せが、フタロシアニン顔料とキナクリドン顔料または異種のフタロシアニン顔料同志が好ましく、また更に前記異種のフタロシアニン顔料の組合せとして、①無金属のフタロシアニンまたは中心金属として2価の金属を有するフタロシアニンと中心金属として3価の金属を有するフタロシアニン、②無金属のフタロシアニンまたは中心金属として2価の金属を有するフタロシアニンと中心金属として4価の金属を有するフタロシアニン、③フタロシアニン顔料が中心金属として3価の金属を有するフタロシアニンと中心金属として4価の金属を有するフタロシアニンが特に好ましいことを見出した。加えて電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層

(II)の形成法として、混合状態からの真空蒸着、それぞれ単独状態からの真空共蒸着、混晶状態からの真空蒸着が有効であることを見出し本発明に至った。以下本発明の重要な構成要素である素子構成、使用材料、作製法等について説明する。

【0022】(素子構成)本発明の光起電力素子の1つの構成は図1のとおりである。ここで支持体は背面電極側にあってもよい。また、電子受容性層と電子供与性層の順が逆であってもよい。しかし、好ましいのは図1の態様である。また、本発明の別の更に好ましい構成として図2のものが挙げられる。この構成の特徴は透光性n型無機半導体層が挿入されたことにある。本層は背面電極側にあってもよく、この場合には、透光性である必要はなく、また図1の場合と同様に有機物質の順も反対となる。図2の方が図1よりも良好な特性を与える。

【0023】(動作)上記、図1から図2の本素子が光起電力能を有する理由は、電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層(II)において両者のフェルミレベルの違いによって生ずる局所的な内部電界に起因している。この内部電界が働いている粒子間で光が吸収されることにより電子、正孔が発生し、それぞれが両電極まで移動し最終的に外部に電流として取り出される。従って、この層にいかにも多くの光が到達し吸収されるか、電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の間に生ずる内部電界の大きさ等のキャリア発生能と電子受容性有機物質(I)、電子供与性有機物質(III)の電子及び正孔の移動能及び注入性等が光起電力素子の変換効率の大きな因子となる。これらは電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層(II)に使用される材料及びその形態に大きく左右されるものであるが、現

在のところそれぞれの層に適切な材料及び材料の凝集状態、結晶粒径、膜質等の形態は明確になっていない。光起電力素子の変換効率( $\eta$ )は次式によって表される。

【0024】

【数1】

$$\eta(\%) = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times f f}{P_{in}} \times 100$$

【0025】上式において、 $V_{oc}$ は開放時の電圧、 $J_{sc}$ は短絡時の電流、 $f f$ はフィルファクターと呼ばれる光照射時の電圧-電流曲線の因子を示す値である。 $P_{in}$ は入射光エネルギーである。本素子における変換効率の向上は、 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、 $f f$ のそれぞれが増加したことによるものであるが、その理由は現在のところ明らかになっていない。例えば次のような要因が考えられる。

【0026】1. 電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層(II)を用いた効果

(a) 電子受容性有機物と電子供与性有機物を混合させることで、材料間の接触により光励起状態からのキャリア生成がエキサイプレックスを介して起こり、量子効率が向上した。

(b) 2種の形態が異なる材料により、電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層(II)の結晶粒径が小さくなり、膜質が向上し短絡が低減された。

【0027】(c) 2種の配向性が異なる材料により、電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層(II)の配向性が変化し、光の吸収量の増加がもたらされた。

(d) 2種の結晶形が異なる材料により、電子受容性物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層(II)が他の新たな結晶形に変化し、キャリア生成能が向上した。

【0028】2. 電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層(II)に含まれる電子供与性有機物質および電子供与性有機物質(III)の電子供与性有機物質が異なることによる効果。

(a) 2種の異なる吸収を有する電子供与性有機物により、素子の光吸収領域が拡大し、これにともない分光感度域が拡がりキャリア生成量の増加につながった。

【0029】(b) 2種の異なるエネルギーレベルを有する電子供与性有機物により、電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層(II)に含まれる電子供与性有機物が主にキャリア発生をもち、電子供与性有機物質(III)中の電子供与性有機物がキャリア移動を行なう機能分離が達成された。これによりキャリア分離効率が向上しキャリア生成量の増加につながった。また、キャリア移動能が上がりキャリアの失活が低減した。

【0030】次に上記電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層(II)と電子供与性有機物質(III)に含まれる異なる電子供与性物質の組合せ材

料については、フタロシアニン顔料とキナクリドン顔料が好ましい。この理由としては以下のことが推測される。

【0031】フタロシアニン顔料とキナクリドン顔料は、いずれも高い光導電性を有しており、また正孔移動度も高い。加えて異なる領域に吸収を有し、光活性部位以外での光吸収が低減している可能性が高い。また、アルミニウムクロロフタロシアニン、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニンなど様々なフタロシアニンにおいて、フタロシアニンで発生した正孔が障壁なくキナクリドン顔料に注入されることが確認されており、前記のキャリア発生と異動の機能分離が達成されている可能性がある。

【0032】また、異種のフタロシアニン顔料同志の組合せが好ましい理由としては、高い光導電性、高移動度以外に、中心金属により膜の光吸収波長が違っており、組合せにより分光感度域のコントロールが可能であるためと推測される。また、中心金属の価数が異なる組合せで特に好ましい結果が得られたのは、前記性質がほぼ中心金属の価数により分類されるためであると考えられる。例えば中心金属の価数により下記のような性質の違いがある。吸収波長については、無金属のフタロシアニン及び銅フタロシアニンなどの2価のフタロシアニンでは主たる吸収が570～720nmであるのに対し、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの3価のフタロシアニン及びチタニルフタロシアニンなどの4価のフタロシアニンでは630～850nmである。

【0033】本発明の前記キナクリドン化合物としては、無置換キナクリドン、2,9-ジクロルキナクリドン、3,10-ジクロルキナクリドン、4,11-ジクロルキナクリドン、3,4,10,11-テトラクロルキナクリドン、2,4,9,11-テトラクロルキナクリドン、1,2,8,9-テトラクロルキナクリドン、1,2,4,8,9,11-ヘキサクロルキナクリドン、2,4,9,11-テトラブromキナクリドン、2,3,9,10-テトラブromキナクリドン、1,4,8,11-テトラブromキナクリドン、2,4,9,11-テトラフルオロキナクリドン、1,4,8,11-テトラフルオロキナクリドン、2,4,9,11-テトラヨードキナクリドン、2,9-ジメチルキナクリドン、3,10-ジメチルキナクリドン、4,11-ジメチルキナクリドン、3,4,10,11-テトラメチルキナクリドン、2,4,9,11-テトラメチルキナクリドン、1,2,8,9-テトラメチルキナクリドン、1,4,8,11-テトラメチルキナクリドン、2,9-ジメトキシキナクリドン、3,10-ジメトキシキナクリドン、4,11-ジメトキシキナクリドン、2,4,9,11-テトラメトキシキナクリドン、1,4,8,11-テトラメトキシキナクリドン等が挙げられる。

【0034】本発明の前記フタロシアニン顔料のうち、中心金属が2価のフタロシアニンとしては、銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、白金フタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、塩素化銅フタロシアニン、塩素化亜鉛フタロシアニン、鉄フタロシアニン等がある。中心金属が3価のフタロシアニンとしては、アルミニウムクロロフタロシアニン、アルミニウムフルオロフタロシアニン、アルミニウムブromフタロシアニン、インジウムクロロフタロシアニン、インジウムブromフタロシアニン、ガリウムクロロフタロシアニン、塩素化アルミニウムクロロフタロシアニン等が、また中心金属が4価のフタロシアニンとしては、バナジルフタロシアニン、チタニルフタロシアニン等が挙げられる。

【0035】次に上記電子受容性物質と電子供与性物質の混合状態にある層(II)の形成方法に関しては、混合状態からの真空蒸着、それぞれ単独状態からの真空共蒸着、混晶状態からの真空蒸着の3法が特に有効である。真空蒸着法はピンホールのない有機薄膜作製法として有効であることは既に周知のことである。材料の混合状態からの真空蒸着法は、蒸着における制御箇所が少なく操作が簡便で、安価に製造が可能であるという利点を有している。しかし、蒸発温度の差が大きい場合(例えば、プロモアントロンとフタロシアニン顔料)、加熱蒸発時に反応が起こる場合は適していない。それに対し、材料それぞれ単独状態からの真空共蒸着法は、前記の欠点を克服できるが、蒸着における制御箇所が多く操作が複雑でありコスト的にも前法を上回ってしまう。一方、混晶状態からの真空蒸着法は、2種の分子がそのまま一緒に蒸着される可能性があり、より分子状に分散された膜形成が可能である。混晶の作製方法としては、例えば2種の顔料を強酸または強塩基溶媒に溶解、混合し水に滴下する、混合状態の材料から昇華精製するなどがある。膜厚は電子受容性物質と電子供与性物質の混合状態にある層(II)では30～1000Åが適当である。厚くなると $J_{sc}$ の増大がみられず、また、薄くなるとその層自体の光吸収効率が落ち、 $J_{sc}$ が低下する。さらに、n型無機半導体層の存在により、 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、 $ff$ の改善による変換効率の向上と短絡の低減が達成される。この様な効果が生じる理由については正確には不明であるが以下のことが考えられる。

【0036】1) 変換効率の向上

a) 透明電極としては、通常ITOの様なフェルミレベルが低い材料が用いられる。このため、n型無機半導体層がない場合、電子受容性有機物層と透明電極との間でショットキー接合が形成される。この接合は、電子受容性有機物層から透明電極へ電子が移動する際にエネルギー障壁として作用する。n型無機半導体層が存在すると、透明電極/n型無機半導体層、n型無機半導体層/電子受容性有機物層の接触は、各々、オーミック接触を達成

し、電子の移動がスムーズになる。

【0037】b) 短絡の確率を低くすることができるため、有機層の薄膜化が達成され量子効率の向上につながる。

c) n型無機半導体層から電子受容性有機物層へ暗時に電子が供給され、電子受容性有機物層と電子供与性有機物層の界面に生成する内部電界強度が強化される。

【0038】2) 短絡の低減

a) 透明電極層のエッジ部の段差 (ITOを用いると1000Å程度以上が普通) がn型無機半導体層の存在でゆるやかとなり、この部分での両電極間の短絡の確率が低減する。

b) 例えば電子受容性有機物層にピンホールが存在しても、それと接した電子供与性有機物層がn型無機半導体層とpn接合を形成し、電子受容性有機物層のピンホールの影響を消失させる形となる。電子供与性有機物層にピンホールが存在する場合も同様の効果が、背面電極と電子受容性有機物層の間で生じる。このため、短絡が観測されづらくなる。

【0039】(その他の材料、製法、膜厚)

1) 透明絶縁支持体

ガラス、プラスチックフィルム等が用いられる。

2) 透明電極

酸化スズインジウム (ITO)、酸化スズ、酸化インジウム等が用いられる。好ましい厚さは100~1000Å

3) n型半導体層

酸化亜鉛、3価の金属がドーブされた酸化亜鉛、CdS、酸化チタン、リンをドーブしたアモルファスシリコン等で酸化亜鉛、CdS等が好ましい。厚さは10~1000Å

4) 電子受容性有機物層

ペリレンテトラカルボン酸ジイミド顔料、ペリレンテトラカルボン酸ジイミダゾール顔料、多環キノロン顔料、アントラキノナクリドン顔料、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミダゾール顔料等の有機顔料、クリスタルバイオレット、メチルバイオレット、マラカイトグリーン等の染料2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、ジフェノキノロン等のアクセプター。これらは蒸着、スピコート、ディッピングにて製膜される。薄膜化、均一化には蒸着が好ましい。電子受容性有機物層では適当な膜厚は50~3000Åである。

【0040】5) 電子供与性有機物層

前記のフタロシアニン顔料、キナクリドン顔料以外に以下のものが挙げられる。希土類ジフタロシアニン、ナフタロシアニン顔料、インジゴ、チオインジゴ系顔料 (Pigment Blue 66, Pigment Violet 36等)、メロシアニン化合物、シアニン化合物、スクアリウム化合物等の染料、有機電子写真感光

体で用いられる電荷移動剤 (ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、トリフェニルメタン化合物、トリフェニルアミン化合物等)、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン等の共役系導電性高分子。これらの層は蒸着、スピコート、ディッピング等での方法で製膜される。この中で、薄膜化、均一化には蒸着が好ましい。電子供与性有機物層では適当な膜厚は50~3000Åである。

【0041】6) 背面電極

Au, Pt, Ni, Pd, Cu, Cr, Ag等の仕事関数の高い金属、特にAuは安定で好ましい。この金属の膜厚は50~3000Åが好ましい。

【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1

よく洗浄したITOガラス (松崎真空製、30Ω/□) 上に、電子受容性物質層 (I) としてペリレンテトラカルボン酸ジメチルイミド顔料 (PL-ME) を約400Åの厚さで真空蒸着し、次いでその上に電子受容性物質と電子供与性物質の混合状態にある層 (II) としてペリレンテトラカルボン酸ジメチルイミド顔料 (PL-ME) と無金属のフタロシアニン (H<sub>2</sub>Pc) を別の蒸発源から同時に蒸発させ、共蒸着により約200Å設け、続いて2, 7-ジメチルキナクリドン (QA-ME) を真空蒸着で約400Å設け、その上に金を真空蒸着した。ITOと金がなす面積は0.25cm<sup>2</sup>とした。2つの電極に銀ペーストにてリード線を取り付けた。

【0043】この素子のITO側に、75mW/cm<sup>2</sup>の白色光を照射しながら、6mV/sで掃引される電圧を印加して変換効率を測定したところV<sub>oc</sub>=0.38V, J<sub>sc</sub>=1.95mA/cm<sup>2</sup>, ff=0.30となり変換効率0.30%が得られた。この値は有機光起電力素子としては大きなものである。

【0044】比較例1 (実施例1に対するもの)

実施例1の電子供与性物質層 (III) を2, 7-ジメチルキナクリドン (QA-ME) の代わりに無金属のフタロシアニン (H<sub>2</sub>Pc) を用いて約400Å真空蒸着で設けた以外は実施例1と同様に素子を作製し、変換効率を測定した。その結果、V<sub>oc</sub>=0.36V, J<sub>sc</sub>=1.78mA/cm<sup>2</sup>, ff=0.27となり変換効率0.17%で実施例1に比べ明らかに低い値であった。

【0045】実施例2

よく洗浄したITOガラス (松崎真空製、30Ω/□) 上に基板温度約250℃で、導入ガスとしてアルゴンを用い、RFマグネトロンスパッタ法で、酸化亜鉛を約1500Åの厚さで設けた。その上に、電子受容性物質層 (I) としてペリレンテトラカルボン酸ジメチルイミド顔料 (PL-ME) を約400Åの厚さで真空蒸着し、次いでその上に電子受容性物質と電子供与性物質の混合



状態にある層(II)としてペリレンテトラカルボン酸ジメチルイミド顔料(PL-ME)と無金属のフタロシアニン( $H_2Pc$ )を別の蒸発源から同時に蒸発させ、共蒸着により約200Å設け、続いて電子供与性物質層(III)として2,7-ジメチルキナクリドン(QA-ME)を真空蒸着で約400Å設け、その上に金を真空蒸着した。ITOと金とがなす面積は0.25cm<sup>2</sup>とした。2つの電極に銀ペーストにてリード線を取り付けた。

【0046】この素子のITO側に、75mW/cm<sup>2</sup>の白色光を照射しながら、6mV/sで掃引される電圧を印加して変換効率を測定したところ $V_{oc}=0.54$ V,  $J_{sc}=2.21$ mA/cm<sup>2</sup>,  $ff=0.48$ となり変換効率0.76%が得られた。この値は有機光起電力素子としては大きなものである。

#### 【0047】実施例3

実施例2の電子供与性物質層(III)としてキナクリドン(QA)を真空蒸着で約400Å設けた以外は実施例2と同様に素子を作製し、変換効率を測定した。その結果、 $V_{oc}=0.53$ V,  $J_{sc}=2.07$ mA/cm<sup>2</sup>,  $ff=0.44$ となり変換効率0.64%が得られた。この値は有機光起電力素子としては大きなものである。

#### 【0048】実施例4

実施例2の電子供与性物質層(III)としてインジウムクロロフタロシアニン(InClPc)を真空蒸着で約400Å設けた以外は実施例2と同様に素子を作製し、変換効率を測定した。その結果、 $V_{oc}=0.51$ V,  $J_{sc}=2.13$ mA/cm<sup>2</sup>,  $ff=0.46$ となり変換効率0.67%が得られた。この値は有機光起電力素子としては大きなものである。

#### 【0049】

比較例2(実施例2, 3, 4に対するもの)

実施例2の電子供与性物質層(III)を無金属のフタロシアニン( $H_2Pc$ )で約400Å真空蒸着で設けた以外は実施例2と同様に素子を作製し、変換効率を測定した。その結果、 $V_{oc}=0.47$ V,  $J_{sc}=1.90$ mA/cm<sup>2</sup>,  $ff=0.39$ となり変換効率0.46%で実施例2, 3, 4に比べ明らかに低い値であった。

#### 【0050】実施例5

実施例2の電子受容性物質層(III)をペリレンテトラカルボン酸ジブチルイミド顔料(PL-Bu)で約400Å真空蒸着で設け、電子受容性物質と電子供与性物質の混合状態にある層(II)としてペリレンテトラカルボン酸ジブチルイミド顔料(PL-Bu)と無金属のフタロシアニン( $H_2Pc$ )を別の蒸発源から同時に蒸発させ、共蒸着により約200Å設けた以外は実施例2と同

様に素子を作製し、変換効率を測定した。その結果、 $V_{oc}=0.51$ V,  $J_{sc}=2.00$ mA/cm<sup>2</sup>,  $ff=0.51$ となり変換効率0.69%が得られた。この値は有機光起電力素子としては大きなものである。

#### 【0051】比較例3(実施例5に対するもの)

実施例5の電子供与性物質層(III)を無金属のフタロシアニン( $H_2Pc$ )を用いて真空蒸着で約400Å設けた以外は実施例2と同様に素子を作製し、変換効率を測定した。その結果、 $V_{oc}=0.43$ V,  $J_{sc}=1.78$ mA/cm<sup>2</sup>,  $ff=0.38$ となり変換効率0.39%で実施例5に比べ明らかに低い値であった。

#### 【0052】実施例6

実施例2の電子受容性物質層(I)としてペリレンテトラカルボン酸ジフェニルイミダゾール顔料(PL-IM)を約400Å設け、電子受容性物質と電子供与性物質の混合状態にある層(II)としてペリレンテトラカルボン酸ジフェニルイミダゾール顔料(PL-IM)15mgと無金属のフタロシアニン( $H_2Pc$ )15mgを粉末で混合した後モリブデンボートをを用いて約200Å真空蒸着で設けた以外は実施例2と同様に素子を作製し、変換効率を測定した。その結果、 $V_{oc}=0.51$ V,  $J_{sc}=1.83$ mA/cm<sup>2</sup>,  $ff=0.49$ となり変換効率0.61%が得られた。この値は有機光起電力素子としては大きなものである。

#### 【0053】比較例4(実施例6に対するもの)

実施例6の電子供与性物質層(III)を無金属のフタロシアニン( $H_2Pc$ )を用いて真空蒸着で約400Å設けた以外は実施例2と同様に素子を作製し、変換効率を測定した。その結果、 $V_{oc}=0.40$ V,  $J_{sc}=1.63$ mA/cm<sup>2</sup>,  $ff=0.38$ となり変換効率0.33%で実施例6に比べ明らかに低い値であった。

#### 【0054】

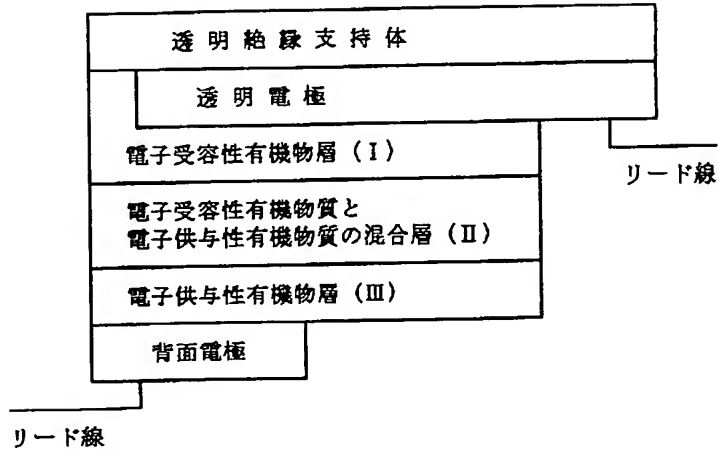
【発明の効果】本発明の光起電力素子の効果を要約すると以下のとおりである。電子受容性有機物層(I)と電子受容性有機物質と電子供与性有機物質の混合状態にある層(II)と電子供与性有機物層(III)の連続した3つの層からなる部分を含む光起電力素子において、層(II)に含まれる電子供与性物質と層(III)の電子供与性物質が異種の電子供与性物質であることにより、 $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $ff$ として高い値が得られ、有機光起電力素子としては高い変換効率が達成され、且つ短絡の低減により歩留まりが向上した。

#### 【図面の簡単な説明】

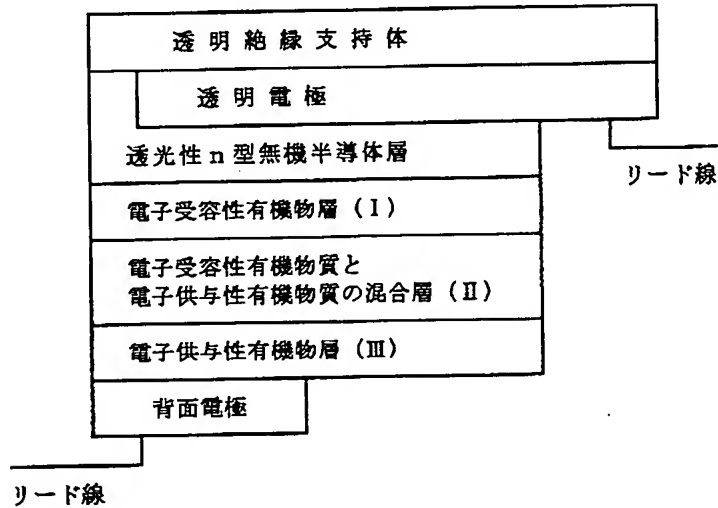
【図1】本発明の光起電力素子の一具体例の説明図、

【図2】同上

【図 1】



【図 2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 5 年 1 0 月 1 4 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の光起電力素子の一具体例の説明図、

【図 2】本発明の光起電力素子の一具体例の説明図。